

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 662.754

**КОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛА И ВОДНОЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЕЙ
НА ПРОМЫШЛЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ HZSM-5**

Иса Юсуф (Макарфи), аспирант, В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой,
Н.А. Французова, ассистент, **Л.М.Коваль, доцент, **В.И. Ерофеев,
профессор, *А.А. Трушин, аспирант

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива
им. А.Н. Башкирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

* Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

**Томский Государственный университет

e-mail: tretjakov@ips.as.ru

В работе проведено комплексное исследование влияния объемной скорости подачи этанола и состава водно-этанольных смесей на их конверсию в углеводороды на промышленном катализаторе 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550). Установлено, что зависимость выхода жидких углеводородов при 350°C от объемной скорости этанола проходит через максимум, соответствующий 2 ч⁻¹. Увеличение скорости потока этанола до 5-10 ч⁻¹ приводит к появлению значительных количеств этилена в составе продуктов реакции и, со временем, к потере селективности по другим углеводородам. Введение воды в состав реагентов резко снижает выход жидких углеводородных продуктов конверсии. При использовании этанольно-водных смесей с соотношением 2:1 основным продуктом конверсии является пропан-бутановая фракция. При дальнейшем увеличении содержания воды снижается скорость олигомеризации этиленовых фрагментов, приводя к значительному увеличению концентрации этилена в продуктах реакции. Введением дополнительных количеств воды можно варьировать селективность процесса в целом, не меняя катализатора и конструкции всей установки.

Ключевые слова: конверсия, катализатор, объемная скорость, этанол, углеводороды.

Получение моторных топлив, олефинов и ароматических соединений из нефти является одним из важнейших процессов нефтехимии. Ароматические углеводороды: бензол, толуол, ксилолы используются не только в составе моторных топлив, но и служат сырьем для получения крупнотоннажных продуктов нефтехимии, таких как терефталевая кислота, фенол, стирол, которые затем перерабатываются в пластмассы, волокна, клеи, каучуки, используемые в различных отраслях промышленности. Использование невозобновляемого сырья – нефти, угля или природного газа – для производства моторных топлив, приводит к тому, что атмосфера нашей планеты накапливает CO₂, образующийся при их сгорании, увеличивая тем самым парниковый эффект. Кроме того, ценовая нестабильность этого невозобновляемого природного ресурса создает проблемы в сырьевом комплексе для нефтехимии, в связи с чем возникает необходимость искать пути синтеза указанных нефтехимических продуктов на основе альтернативных возобновляемых источников, к которым относится биомасса различного происхождения [1–3].

Биоэтанол – один из видов возобновляемого сырья, получаемый из растительной биомассы, содержащей природные сахара,

целлюлозу или крахмал, путем ее ферментативной переработки. Углеводы биомассы образуются за счет реакции фотосинтеза, потребляя CO₂ и воду, содержащиеся в атмосфере. Поэтому сжигание любого продукта в качестве синтетического топлива, получаемого из биомассы, позволяет поддерживать концентрацию техногенного диоксида углерода в атмосфере на постоянном уровне. Биоэтанол может использоваться не только как моторное топливо, но и как базовое сырье для нефтехимии с целью получения широкого спектра продуктов, одними из которых являются ароматические соединения [4–6].

Перспективными катализаторами конверсии этанола в ароматические углеводороды и углеводороды бензинового ряда являются катализаторы на основе гидрированной формы цеолитов типа ZSM-5 [7–9]. Спектр продуктов, получаемых в ходе конверсии этанола на катализаторах HZSM-5, довольно широк и включает в себя олефины, парафины, циклические углеводороды, а также бензол и его метил- и этилзамещенные производные [10, 11]. В мировой литературе практически не встречаются результаты подробных исследований по конверсии этанола в жидкие и газообразные углеводороды на промышленных цеолитных катализаторах.

В настоящей работе проведено исследование влияния состава водно-этанольных смесей и скорости потока реагентов на основные показатели процесса конверсии этанола в углеводороды на промышленном катализаторе 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550).

Экспериментальная часть

Цеолитсодержащий катализатор 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550) был получен сотрудниками Томского Государственного университета [12]. Для проведения экспериментов по конверсии этанола использовали фракцию с размерами частиц 0.2-0.5 мм. Исследование реакции конверсии этанола проводили на установке проточного типа, состоящей из стального реактора, помещенного внутрь электрической печи, в интервале температур 300-400°C, атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья 0.2-10 ч⁻¹ в течение 2-4 ч [13, 14]. Этанол или этанольно-водные смеси с помощью шприцевого насоса подавали в зону испарения реактора и далее в слой катализатора массой 0.5 г. Продукты реакции поступали в конденсатор с водяным охлаждением, образующаяся жидкая фаза, представляющая собой водную и углеводородную фракции, отбиралась в приемник. Углеводородную фракцию отделяли от водной с помощью делительной воронки. Анализ образующихся газовых продуктов конверсии проводили на хроматографе «Кристалл-2000»: длина колонки 3 м, диаметр 3 мм, фаза «Porapak Q», газ-носитель – гелий (25 см³/мин), детекторы ПИД и ДТП. Анализ жидкой углеводородной фракции проводили на хроматографе «КристаллЛюкс-4000М»: длина колонки 30 м, диаметр 0.3 мм, фаза – SE-30, газ-носитель гелий (20 см³/мин), термопрограммированный режим 30-175°C (5°C/мин). Концентрации компонентов на выходе из колонки определяли с помощью пламенно-ионизационного детектора. Для точного отнесения пиков проводили расчет методом внутреннего стандарта. В качестве внутренних стандартов использовали химически чистые *n*-гексан, *n*-гептан, циклогексан, *n*-нонан, *n*-декан, бензол, толуол, *орто*-ксилол, нафталин, диэтиловый эфир и этанол (96%). Время выхода остальных компонентов было определено с помощью таблиц удерживания и индексов Ковача.

Результаты и обсуждение

Зависимость выхода жидких углеводородов от скорости подачи этанола представлена на рис. 1. Максимальный выход жидких углеводородов 48% достигался при объемной скорости потока 2 ч⁻¹ (по жидкому реагенту).

Основными газообразными продуктами являются пропан-бутановая фракция и этилен (табл. 1). В течение 4 ч с начала реакции состав газовой фракции практически не меняется в интервале скоростей потоков 1-4 ч⁻¹ (табл. 1).

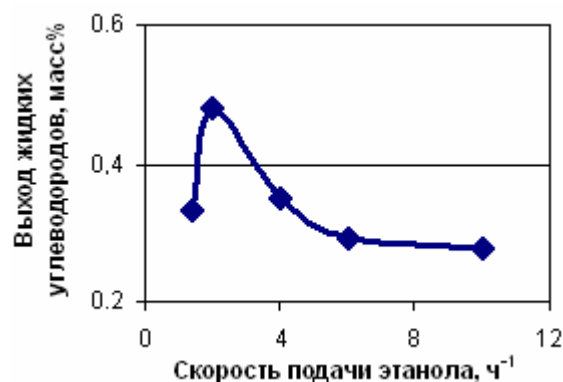


Рис. 1. Влияние объемной скорости подачи этанола на выход жидких углеводородов в процессе конверсии на катализаторе 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550) при 350°C.

Концентрация этилена возрастает с увеличением скорости потока. При больших скоростях потока содержание этилена возрастает также и со временем. Высокие выходы фракции C₄ характерны как для низких скоростей подачи реагента, так и для высоких, однако при скорости 1.4 ч⁻¹ удастся избежать образования этилена. Концентрация фракции C₃ с увеличением скорости потока падает. Возрастание концентрации этилена с увеличением скорости подачи этанола связано в первую очередь с высокой скоростью протекания реакции дегидратации этанола. Этилен является основным интермедиатом данного процесса. Дальнейшие стадии – это его олигомеризация и крекинг и ароматизация полученных олигомеров. Данные стадии проходят во внутреннем объеме цеолита с гораздо меньшей скоростью, чем дегидратация этилена, проходящая как во внутреннем объеме, так и на внешней поверхности гранул. Избыток этилена препятствует выходу продуктов синтеза из внутреннего объема катализатора, приводя к неэффективному использованию цеолитной составляющей и к его частичной дезактивации, что проявляется при высоких скоростях потоков. Тем не менее, не только повышение скорости подачи этанола, но и ее понижение отрицательно сказывается на выходе жидкой фракции. По-видимому, при низкой скорости подачи процессы крекинга играют более значительную роль, не давая образоваться олигомерам достаточной длины и приводя к повышению выхода пропан-бутановой фракции. Таким образом, состав получаемых смесей углеводородов напрямую зависит от скорости подачи сырья.

Таблица 1. Влияние объемной скорости подачи этанола на выход газообразных углеводородов в процессе конверсии на катализаторе 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550) при 350°C.

Скорость подачи спирта, ч ⁻¹	C ₂ ⁽¹⁾ , масс. %	C ₂ ⁽²⁾ , масс. %	C ₃ ⁽¹⁾ , масс. %	C ₃ ⁽²⁾ , масс. %	C ₄ ⁽¹⁾ , масс. %	C ₄ ⁽²⁾ , масс. %
1.4	3	3	20	18	43	45
2	6	5	15	12	28	32
4	14	14	14	12	35	37
6	10	22	14	10	43	34
10	15	35	15	8	38	23

⁽¹⁾ после 1 ч реакции; ⁽²⁾ после 4 ч реакции.

Дополнительным подтверждением различной природы центров дегидратации этанола и центров, ответственных за его дальнейшие превращения, является близость по составу получаемых фракций жидких углеводородов (УВ) (табл. 2). Интересно отметить, что доля алифатической фракции постепенно возрастает при увеличении скорости потока с 1.4 до 6 ч⁻¹, причем наблюдается синхронное возрастание

по фракциям C₅₋₇- и C₈₊-углеводородов, за счет падения концентрации толуола и фракции БТК. Напротив, содержание фракции замещенных ароматических соединений практически не меняется. Данный факт говорит о том, что скорость крекинга и ароматизации не достаточно высока по сравнению со скоростью олигомеризации этилена.

Таблица 2. Состав жидких углеводородных продуктов конверсии этанола на катализаторе 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550) (время реакционного цикла 4 ч, P = 0.1 МПа).

Компонент	Компонентный состав жидкой УВ-фракции, масс. %			
	Объемная скорость подачи этанола, ч ⁻¹			
	1.4	4	6	10
C ₄	2.2	1.2	0.5	0.7
C ₅₋₇	5.6	9.5	8.7	10.4
Бензол	1.0	1.1	1.0	1.1
C ₈₊	5.2	11.5	20.0	16.4
Толуол	11.1	8.2	6.0	6.1
Этилбензол	5.8	4.1	3.7	3.4
м, п-Ксилолы	16.6	16.3	14.1	14.0
о-Ксилол	4.0	3.7	2.3	2.1
Метилэтилбензолы	26.0	23.3	25.1	24.1
Другие алкилбензолы	12.6	12.4	12.6	10.9
Нафталины	6.8	6.3	4.5	9.5
Всего жидкой фракции, %	33.3	48.2	29.14	27.75
Из них ароматических УВ, %	84.25	75.7	69.74	71.45

При конверсии разбавленных водно-этанольных смесей выход жидких продуктов резко падает (табл. 3), уступая место пропан-бутановой фракции и этилену. По-видимому, дезактивирующая роль воды состоит в блокировке центров олигомеризации этилена, что значительно сокращает размер углеводородного остова получаемых олигомеров. Относительно высокая концентрация пропана в газовой фракции говорит о прекращении олигомеризации на уровне C₆-углеводородов. Также следует отметить, что введение воды в систему приводит к потере активности катализатора в целевых реакциях олигомеризации со временем; лишь при соотношении спирт-вода, равном 1 : 2, состав газовой фракции остается практически неизменным в течение первых 4 ч с начала реакции. Поскольку вода является также и продуктом конверсии этано-

ла, получающимся с выходом 40%, ее присутствие напрямую не должно сказываться на силе и активности кислотных центров цеолита, ответственных за олигомеризацию этанола при температуре конверсии. Более того, во всех случаях наблюдалась 100% конверсия этанола в этилен и другие углеводороды, что говорит о том, что присутствие воды не сказывается и на реакции дегидратации спирта. Тем не менее, высокое содержание воды в порах цеолита, скорее всего, приводит к снижению числа активных столкновений между этиленом и интермедиатами олигомеризации, тем самым повышая вероятность образования углеводородов с коротким остовом. Дополнительным подтверждением является образование C₃-углеводородов, доказывающее, что центры крекинга полностью не дезактивируются даже в присутствии больших количеств воды.

Таблица 3. Влияние объемной скорости подачи этанольно-водных смесей на выход углеводородов в процессе конверсии на катализаторе 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550) при 350°C.

Скорость подачи спирта, ч ⁻¹	Скорость подачи воды, ч ⁻¹	Жидкие УВ, %	C ₂ ⁽¹⁾ , масс. %	C ₂ ⁽²⁾ , масс. %	C ₃ ⁽¹⁾ , масс. %	C ₃ ⁽²⁾ , масс. %	C ₄ ⁽¹⁾ , масс. %	C ₄ ⁽²⁾ , масс. %
2	2	2	27	44	21	16	50	35
2	4	0	44	47	15	15	35	33
2	6	0	45	60	10	8	18	12
2	10	0	50	70	22	10	22	10
4	2	10	25	27	19	17	51	49
6	2	5	20	50	20	11	55	33

¹⁾ после 1 ч реакции ; ²⁾ после 4 ч реакции.

Рассматривая влияние содержания воды в реакционной смеси в целом, необходимо подчеркнуть, что меняя ее концентрацию на входе в реактор, можно достичь кардинального изменения селективности всего процесса в целом. Данное обстоятельство должно учитываться при создании промышленной установки, поскольку, варьируя состав продуктов в сторону образования этилена, пропан-бутановой фракции или жидких углеводородов, можно менять ассортимент выпускаемой продукции без внесения кардинальных изменений в саму установку, что значительно повышает конкурентоспособность предприятия в нелегкое время мирового финан-

сового кризиса.

Выводы

В ходе проведенной работы показана перспективность использования промышленного катализатора 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550) в процессе конверсии этанола и водно-этанольных смесей.

Установлено, что максимальная селективность по жидким углеводородам достигается при скорости подачи этанола 2 ч⁻¹. Использование разбавленных водно-этанольных смесей в качестве сырья приводит к увеличению выхода пропан-бутановой фракции и может использоваться для варьирования состава продуктов конверсии этанола.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Третьяков, В. Ф. Моторные топлива из ненефтяного сырья / В. Ф. Третьяков, Т. Н. Бурдейная // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2003. – Т. 47, № 6. – С. 48–52.
2. Corma, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals / A. Corma, S. Iborra, A. Velty // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107. – P. 2411–2502.
3. Van Haveren, J. Bulk chemicals from biomass / J. Van Haveren, E. L. Scott, J. Sanders // Biofuels, Bioprod. Bioref. – 2008. – Vol. 2. – P. 41–57.
4. Третьяков, В. Ф. Биоэтанол – стратегия развития топливного и нефтехимического комплекса // Хим. техника. – 2008. – № 1. – С. 8–12.
5. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review / A. Haryanto [et al.] // Energy & Fuels. – 2005. – Vol. 19. – P. 2098–2106.
6. Schulz, J. Conversion of ethanol over Zeolite H-ZSM-5 / J. Schulz, F. Bandermann // Chem. Eng. Technol. – 1994. – Vol. 17. – P. 179–186.
7. Study of operating variables in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite / A. T. Aguayo [et al.] // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2002. – Vol. 77. – P. 211–216.
8. Obtaining hydrocarbons from ethanol over iron-modified ZSM-5 zeolites / N. R. C. F. Machado [et al.] // Fuel. – 2005. – Vol. 84. – P. 2064–2070.
9. Ingram, C. W. On the formation of C3 hydrocarbons during the conversion of ethanol using H-ZSM-5 catalyst / C. W. Ingram, R. J. Lancashire // Catal. Lett. – 1995. – Vol. 31. – P. 395–403.
10. The hydrocarbon pool in ethanol-to-gasoline over HZSM-5 catalyst / R. Johansson [et al.] // Catal. Lett. – 2009. – Vol. 127. – P. 1–6.
11. Barthos, R. Decomposition and aromatization of ethanol on ZSM-based catalysts / R. Barthos, A. Szchenyi, F. Solymosi // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. – P. 21816–21825.
12. Пат. 2,330,719 РФ, МПК C1. Катализатор для конверсии низкомолекулярных спиртов в высокооктановых бензин и пропан-бутановую фракцию, способ его получения и способ конверсии низкомолекулярных спиртов в высокооктановый бензин и пропан-бутановую фракцию / В. И. Ерофеев, В. Ф. Третьяков, Л. М. Коваль, Н. В. Тихонова, А. С. Лермонтов, Т. Н. Бурдейная. – опубл. 10.08.08, Бюл. № 22.
13. Биоэтанол – сырье для получения компонентов моторных топлив и нефтехимических продуктов / В. Ф. Третьяков, Т. Н. Мастюгина, А. С. Лермонтов, Т. Н. Бурдейная // Катализ в промышленности. – 2006. – Т. 2, № 4. – С. 12–17.
14. Синтез моторных топлив из биоэтанола / В. Ф. Третьяков, А. С. Лермонтов, Ю. И. Макарьев, М. С. Якимов, Н. А. Французова, Л. М. Коваль, В. И. Ерофеев // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 30–34.